

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86101847.5

51 Int. Cl.: **C 04 B 35/10, C 04 B 35/48,**  
**B 22 D 41/08**

22 Anmeldetag: 08.02.86

30 Priorität: 06.03.85 DE 3507876

71 Anmelder: **DIDIER-WERKE AG, Lessingstrasse 16-18,**  
**D-6200 Wiesbaden (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 10.09.86  
Patentblatt 86/37

72 Erfinder: **Boess, Harald, Fröschpfortstrasse 2,**  
**D-543 Montabaur (DE)**  
Erfinder: **Gelsdorf, Günter, Dr., Horchheimerstrasse 2,**  
**D-6200 Wiesbaden (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE FR GB IT LU NL SE**

74 Vertreter: **Brückner, Raimund, c/o Didier-Werke AG**  
**Lessingstrasse 16-18, D-6200 Wiesbaden (DE)**

84 Verwendung von zementfreien Vibriermassen auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid zur Herstellung von Verschleissstellen.

57 Die Erfindung betrifft die Verwendung von zementfreien Vibriermassen auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid, gegebenenfalls unter Mitverwendung von bis zu 10 Gew.-% Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) und/oder Kohlenstoffträgern, sowie mit einem Gehalt von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die übrigen Festbestandteile, an amorpher, feinteiliger oder kolloidaler Kieselsäure als Bindemittel, welche nach dem Formen und Trocknen bei Temperaturen von 300 bis 1000°C getempert bzw. gebrannt worden sind, zur Herstellung von mit flüssigen Metallen, insbesondere Stahlschmelzen, in Berührung kommenden Verschleißteilen in Schiebeverschlüssen.

**EP 0 193 751 A2**

D I D I E R - W E R K E AG  
Lessingstraße 16 - 18  
6200 Wiesbaden

Verwendung von zementfreien Vibriermassen aus Basis  
von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid  
zur Herstellung von Verschleißteilen

Die Erfindung bezieht sich auf eine Verwendung von zementfreien Vibriermassen auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid zur Herstellung von mit flüssigen Metallen, insbesondere Stahlschmelzen, in Berührung kommenden Verschleißteilen in Schieberverschlüssen, z.B. insbesondere Verschlußplatten, aber auch in solche Verschlußplatten einzusetzende, auswechselbare Hülsen. Solche Schieberverschlüsse werden bei Metallschmelzen, insbesondere Stahlschmelzen, enthaltenden Behältern eingesetzt.

Verschleißteile sind im allgemeinen Teile, die nach Erreichen einer Verschleißgrenze erneuert bzw. ausgetauscht werden müssen, um die Sicherheit der mit ihnen betriebenen Aggregate nicht zu gefährden. Sie sind meist hohen thermischen, chemischen und gegebenenfalls erosiven Angriffen ausgesetzt und müssen in manchen Fällen darüberhinaus noch erheblichen Festigkeitsbeanspruchungen standhalten. So ist es beispielsweise bei Verschlußplatten für Schieberverschlüsse an Metallschmelze enthaltenden Behältern Voraussetzung, daß die Schieberplatten trotz Formveränderungen, denen das

feuerfeste Plattenmaterial durch unvermeidbare Temperaturunterschiede ausgesetzt ist, bei zuverlässiger Abdichtung einwandfrei beweglich bleiben und das Plattenpaar eines solchen Schiebeverschlusses im Hinblick auf die thermischen, chemischen und erosiven Angriffe der durchfließenden Schmelze bei regelbarem Gießstrahlquerschnitt wenigstens eine Behälterentleerung durchsteht.

Für solche und ähnliche Beanspruchungen werden bisher Verschleißteile aus hochwertigen trockenen oder halbtrockenen feuerfesten Stoffzusammensetzungen in relativ aufwendigen Stampf-, Rüttel- und Preßverfahren mit mehr oder weniger kostspieliger Nachbehandlung hergestellt. Verschleißteile mit paßgerechter Ausbildung bedürfen nach Ablauf von bezüglich Temperatur und Zeitdauer präzise einzuhaltender Wärmebehandlungsverfahren zusätzlich einer sorgfältigen spanabhebenden Verformung. Beispielsweise sind an Platten von Schiebeverschlüssen die Flächen, die mit anderen Flächen bei leichter Verstellmöglichkeit dichtend zusammenwirken sollen, eben zu schleifen. Aber auch Bohrungen, Nuten oder dergleichen werden häufig durch spanabhebende Verformung vorgesehen, so daß vornehmlich paßgerechte, eine mechanische Bearbeitung erfordernde Verschleißteile erhebliche Produktionskosten verursachen. Aus der DE-AS 26 24 299 ist die Verwendung von Verschleißteilen für Schiebeverschlüsse bekannt, welche diesen Anforderungen weitgehend Rechnung tragen. Hierbei handelt es sich jedoch um Verschleißteile, welche aus hydraulisch abbindenden, hochtonerdehaltigen, feuerfesten Feuerbetonen hergestellt wurden. Weiterhin ist aus der europäischen Patentschrift 0 015 638 ein Verfahren zur Herstellung von solchen Schiebeverschlüssen bekannt, bei welchem MgO als feuerfestes Basismaterial verwendung wird, das mittels einem Polyphosphat und Borsäure gebunden wird. Bei diesem vorbekannten Verfahren erfolgt die Formung der Verschleißteile ebenfalls durch Vibration. Die Verwendung von feinteiliger oder kolloidaler Kieselsäure als Bindemittel in einem feuerfesten Material auf Basis von Aluminiumoxid, allerdings unter Verwendung eines weiteren Bindemittelmaterials in Form von Ton, ist aus der DE-OS 27 39 767 bekannt. Hierbei handelt es sich jedoch um ein ungeformtes, ungebranntes feuerfestes Material, welches zur Verwendung in feuerfesten Blockkonstruktionen Verwendung findet und zum Abbinden eine Säure neben relativ großen Mengen an Wasser enthält.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verschleißteilen für Schiebeverschlüsse mit hoher Festigkeit und ausgezeichneten Heißeigenschaften, welche einfach herzustellen sind und bei ihrer Verwendung bessere Eigenschaften als vorbekannte Verschleißteile aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von zementfreien Vibriermassen auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid, gegebenenfalls unter Mitverwendung von bis zu 10 Gew.-% Chromoxid, Siliziumkarbid und/oder Kohlenstoffträgern, sowie mit einem Gehalt von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die übrigen Festbestandteile, an amorpher, feinteiliger oder kolloidaler Kieselsäure als Bindemittel, welche nach dem Formen und Trocknen bei Temperaturen von 300 bis 1000 °C getempert bzw. gebrannt worden sind, zur Herstellung von mit flüssigen Metallen, insbesondere Stahlschmelzen, in Berührung kommenden Verschleißteilen in Schiebeverschlüssen.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen, zementfreien Vibriermassen wird das Festigkeitsminimum im Bereich von 1000 °C vermieden, welches durch die hydraulische Bindung bei aus hydraulisch abbindenden Feuerbetonen hergestellten Verschleißteilen auftritt. Außerdem weisen die erfindungsgemäß verwendeten Verschleißteile eine höhere Thermoelastizität auf, d.h. bei dem Vorbrand tritt keine Rißbildung auf, ebensowenig bei der späteren Beanspruchung bei ihrer Anwendung. Außerdem ist bei den erfindungsgemäß verwendeten Verschleißteilen auch der Einsatz von Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) möglich, ohne daß die Umwelt vergiftendes Calciumchromat gebildet wird.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der zementfreien Vibriermassen können diese ebenso wie ein Beton in eine Form gegossen werden und passen sich den Formflächen genau an, so daß durch glatte und saubere Flächen der Form auch glatte und saubere Gegenflächen am hergestellten Formkörper erzielt werden. Folglich ist es möglich, die Gleitflächen von Schieberplatten mit großer Genauigkeit schon während der Formung der Platten zu erreichen, so daß langwierige mechanische Nacharbeiten fortfallen. Ebenso können die Durchflußöffnungen oder besondere Teile direkt eingeformt und so die Platten in fertigem Zustand der Form entnommen werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten, zementfreien Vibriermassen werden als feuerfester Hauptbestandteil Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid verwendet. Als Aluminiumoxid kann Korund oder Tonerde, entweder in Form von Tabulartonerde oder in Form von calcinierter Tonerde verwendet werden. Korund wird üblicherweise als Schmelzkorund verwendet. Das Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid oder Mischungen hieraus werden im üblichen Kornbereich eingesetzt, z.B. als Materialien mit einer maximalen Korngröße von 6 mm. Ein üblicher Kornaufbau dieser feuerfesten Hauptbestandteile oder deren Mischung ist beispielsweise:

Korngröße	Gew.-Teile
3,15 - 6 mm	15 - 25
1 - 3,15 mm	18 - 30
0,5 - 1 mm	5 - 10
0,09 - 0,5 mm	7 - 16
< 0,09 mm	15 - 25

Als Gegebenenfalls-Zusätze können die zementfreien Vibriermassen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Festbestandteile, an Chromoxid, Siliziumcarbid und/oder Kohlenstoffträgern enthalten. Chromoxid wird üblicherweise als feinteiliges Material mit einer Korngröße unter 0,09 mm eingesetzt. Siliziumcarbid kann als feinteiliges Material, d.h. Mehl oder auch als grobkörniges Material mit Korngrößen von z.B. bis 3,15 mm Verwendung finden. Vorzugsweise werden jedoch Siliziumcarbidflugstäube aus der Siliziumcarbidaufbereitung verwendet. Als Kohlenstoffträger können die zementfreien Vibriermassen Graphit, amorphen Kohlenstoff, Teerpech, Harze sowie deren Mischungen enthalten.

Als Bindemittel enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Vibriermassen 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die übrigen Festbestandteile, an amorpher, feinteiliger oder kolloidaler Kieselsäure. Solche Kieselsäuren sind handelsübliche Produkte, insbesondere werden bei den erfindungsgemäß verwendeten Vibriermassen jedoch kolloidale Kieselsäuren eingesetzt, wie sie als Nebenprodukt bei der Herstellung von Ferrosilizium in großen Mengen anfallen. Diese kolloidalen Kieselsäuren, auch pyrogene Kieselsäuren genannt, besitzen üblicherweise maximale Korngrößen von 0,5 µm.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Vibriermassen noch faserartige Materialien in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die anderen Festbestandteile. Hierbei kann es sich um keramische Fasern, insbesondere Fasern mit einer hohen Anwendungsgrenztemperatur, d.h. Aluminiumsilikatfasern mit hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten, um Stahlfasern oder auch um Kohlenstofffasern bzw. Kohlefasern handeln.

Durch Zugabe solcher Fasern, die einzeln oder in Mischung zugesetzt werden können, wird die Festigkeit und insbesondere die Beständigkeit gegenüber Ribbildung bei den Verschleißteilen erhöht.

Die erfindungsgemäß verwendeten Vibriermassen werden in an sich bekannter Weise zu Formteilen verarbeitet. Hierzu werden die Ausgangsbestandteile in einem Mischer gründlich miteinander vermischt und mit der erforderlichen Menge an Anmachwasser, üblicherweise 3 bis 8 l Wasser pro 100 kg der Festbestandteile, vermischt. Diese angemachte Vibriermasse wird dann in eine - üblicherweise verlorene - Metallform eingefüllt und auf einem Vibrier-tisch gut eingerüttelt, wobei dieses Einrütteln mit oder ohne Auflast, z.B. durch Anlegen eines Stempels, erfolgen kann. Anschließend werden die Formteile getrocknet und dann bei Temperaturen von 300 bis 1000 °C getempert bzw. gebrannt. Hierdurch wird eine überaus feste Bindung erzielt. Bevorzugt werden die getrockneten Formlinge bei Temperaturen von 600 bis 800 °C getempert bzw. gebrannt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die getemperten bzw. gebrannten Formteile noch mit Teer getränkt und dann einer Verkrackungsbehandlung unterzogen. Das Tränken mit Teer erfolgt in an sich bekannter Weise, die Verkrackungstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 350 bis 600 °C.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Vibriermassen kann es vorteilhaft sein, geringe Mengen üblicher Verflüssiger, z.B. in Menge von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die anderen Festbestandteile, zuzusetzen. Solche Verflüssiger können beispielsweise übliche Polyelektrolyte wie Polyphosphate sein.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

94 Gew.-Teile Tabulartonerde mit einer maximalen Korngröße von 6 mm, 2 Gew.-Teile calcinierte Tonerde mit einer maximalen Korngröße von 0,09 mm und 4 Gew.-Teile handelsübliche, amorphe Kieselsäure mit einer maximalen Korngröße von 0,5 µm wurden in einem Mischer gründlich miteinander vermischt. Dann wurden 0,05 Gew.-Teile eines handelsüblichen Polyphosphatverflüssigers (Warenbezeichnung Gießfix C 30) sowie 4 l Wasser auf jeweils 100 kg der Festbestandteile zugesetzt und gründlich eingemischt, ferner waren dem Ausgangsgemisch 1 Gew.-Teil Graphit zugesetzt worden.

Aus dieser Masse wurde in einer verlorenen Metallform eine Platte für einen Schiebeverschuß mit Abmessungen von 400 mm Höhe x 250 mm Breite x 40 mm Dicke hergestellt, wobei die Masse auf einem Vibriertisch während 15 Minuten in der Form eingerüttelt wurde. Nach dem Trocknen für 12 Stunden bei 120 °C wurde während 5 Stunden bei 800 °C getempert bzw. gebrannt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse von Testuntersuchungen an der so hergestellten Schiebeplatte zusammengestellt.

#### Beispiel 2

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 92 Gew.-Teile Tabulartonerde, 2 Gew.-Teile calcinierte Tonerde und 6 Gew.-Teile pyrogene Kieselsäure verwendet wurden. Der Anmachwasserbedarf lag bei 4,2 l Wasser pro 100 kg der Festbestandteile. Als weiteren Bestandteil enthielt das Ausgangsgemisch 1 Gew.-Teil Teerpech. Die Testergebnisse der so hergestellten Schiebeplatte sind ebenfalls in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

#### Beispiele 3 bis 7

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die in der Tabelle angegebenen Ausgangsmaterialien verwendet wurden.

Die Testergebnisse der so hergestellten Schiebeplatte sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Aus den Massen der Beispiele 5 und 6 wurden außer Schiebeplatten auch auswechselbare Hülsen für Verschlußplatten mit den folgenden Abmessungen: Innendurchmesser = 45 mm, Außendurchmesser = 85 mm, und Länge = 200 mm, hergestellt. Auch diese Hülsen besaßen ausgezeichnete Verschleißigenschaften.

Hinweise über die Verwendbarkeit einer Masse zur Herstellung von Verschleißteilen, insbesondere für das Plattenpaar von Schiebeverschlüssen, gibt der Peelingtest. Dieser wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Ein Plattenstück 100 x 100 mm mit glatter Fläche wird auf einer Zone von ca. 30 mm Durchmesser mittels eines autogenen, zum Durchbrennen von 20 bis 30 mm starken Blechen geeigneten Schweißbrenners erhitzt. Der Sauerstoffdruck beträgt dabei etwa  $3,5 \times 10^5$  Pa. Der Abstand der Düse des durch ein Stativ festgehaltenen Brenners zur Platte beträgt 50 mm und die Versuchszeit 15 Sekunden. Erfolgt kein Absplittern, dann eignet sich das Material sehr gut zum Herstellen von Plattenpaaren für Schiebeverschlüsse. Das Material ist brauchbar, wenn sich bei nachträglichem Kratzen am Prüfkörper Partikel ablösen, aber unbrauchbar, sobald Absplitterungen während des Testes erfolgen.



TABELLE

Beispiel		1	2	3	4	5	6	7
Aluminiumoxid:								
Tabulartonerde	(Gew.-Teile)	94	92	90	87	46	68	87
calc. Tonerde	(Gew.-Teile)	2	2	2	2	-	-	2
Zirkoniumdioxid	(Gew.-Teile)	-	-	-	-	50	30	-
Chromoxid (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	≤ 0,09 mm	-	-	4	-	-	-	-
Siliziumkarbid (SiC)	≤ 0,02 mm	-	-	-	5	-	-	2
Kohlenstoffträger:								
Graphit	(Gew.-Teile)	1	-	-	-	-	-	2
Teerpech	(Gew.-Teile)	-	1	-	-	-	-	1
Kieselsäure (amorph)	≤ 0,5 µm (Gew.-Teile)	4	6	4	6	4	2	6
Annachwasser (1/100 kg)		4,0	4,2	3,9	4,2	4,0	4,1	4,4
Temper- bzw. Brenntemp. (°C)		800	800	800	800	800	800	800
Heißbiegefestigkeit 1400°C (N/mm <sup>2</sup> )		9,5	12,4	15,7	12,5	15,2	12,2	10,8
Druckerweichen bei 0,2 N/mm <sup>2</sup>								
Auflast (DIN 51 053, Bl. 1)								
nach Vorbrand 5 h bei 1500 °C								
D <sub>max</sub> (%)		1,10	1,15	-	-	-	-	-
Z (%)		-0,27	-0,07	-	-	-	-	-
Peelingtest (nach Tempern bei 300 °C)								

←-----ausgezeichnet-----&gt;

D I D I E R - W E R K E AG  
Lessingstraße 16 - 18  
6200 Wiesbaden

Verwendung von zementfreien Vibriermassen auf Basis  
von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid  
zur Herstellung von Verschleißteilen

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verwendung von zementfreien Vibriermassen auf Basis von Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumdioxid, gegebenenfalls unter Mitverwendung von bis zu 10 Gew.-% Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) und/oder Kohlenstoffträgern, sowie mit einem Gehalt von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die übrigen Festbestandteile, an amorpher, feinteiliger oder kolloidaler Kieselsäure als Bindemittel, welche nach dem Formen und Trocknen bei Temperaturen von 300 bis 1000 °C getempert bzw. gebrannt worden sind, zur Herstellung von mit flüssigen Metallen, insbesondere Stahlschmelzen, in Berührung kommenden Verschleißteilen in Schiebeverschlüssen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vibriermassen bei Temperaturen von 600 bis 800 °C getempert bzw. gebrannt worden sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß den Vibriermassen bei ihrer Herstellung 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die übrigen Festbestandteile, an keramischen Fasern, Stahlfasern und/oder Kohlenstofffasern zugesetzt worden sind.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten und getemperten bzw. gebrannten Formteile mit Teer getränkt worden sind und dann einer Verkrackungsbehandlung unterzogen worden sind.